

10/502952

10 Rev'd PCT/JP03/00619  
21 JUL 2004

日 本 国 特 許 庁

JAPAN PATENT OFFICE

23.01.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 1月23日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-013765

[ST.10/C]:

[JP2002-013765]

出 願 人

Applicant(s):

鈴鹿富士ゼロックス株式会社

REC'D 21 MAR 2003

WIPO

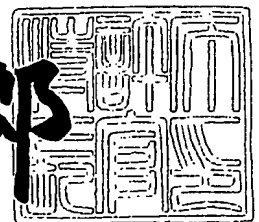
PCT

**PRIORITY  
DOCUMENT**SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 3月 4日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3012508

BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願

【整理番号】 P2002-002

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿

【国際特許分類】 C08J 11/04

【発明者】

    【住所又は居所】 三重県鈴鹿市伊船町 1 9 0 0 番地 鈴鹿富士ゼロックス  
                        株式会社内

    【氏名】 鈴木 康公

【特許出願人】

    【識別番号】 000251288

    【氏名又は名称】 鈴鹿富士ゼロックス株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100075476

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 宇佐見 忠男

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 010803

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 図面 1

    【物件名】 要約書 1

    【包括委任状番号】 9912343

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 再生熱可塑性樹脂成形品の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 熱可塑性樹脂成形品の廃品を粉砕し、所望なればペレット化して再び熱可塑性樹脂成形品を射出成形するに際し、金型キャビティ内の成形材料溶融物に射出圧とは別の圧力を及ぼしつつ成形することを特徴とする再生熱可塑性樹脂成形品の製造方法

【請求項 2】 該金型キャビティ内の成形材料に射出圧とは別の圧力を及ぼしつつ射出成形する方法は、ガスアシスト法である請求項 1 に記載の再生熱可塑性樹脂成形品の製造方法

【請求項 3】 該金型キャビティ内の成形材料に射出圧とは別の圧力を及ぼしつつ射出成形する方法は、発泡射出成形法である請求項 1 に記載の再生熱可塑性樹脂成形品の製造方法

【請求項 4】 該熱可塑性樹脂はスチレン系樹脂である請求項 1 ～請求項 3 に記載の再生熱可塑性樹脂成形品の製造方法

【請求項 5】 該熱可塑性樹脂はオレフィン系樹脂である請求項 1 ～請求項 3 に記載の再生熱可塑性樹脂成形品の製造方法

【請求項 6】 該熱可塑性樹脂はジエン系ゴム、および／またはオレフィン系ゴム、および／またはアクリル系ゴムを含んでいる請求項 1 ～請求項 5 に記載の再生熱可塑性樹脂成形品の製造方法

【請求項 7】 該熱可塑性樹脂成形品の廃品を粉砕し、所望なればペレット化して再び熱可塑性樹脂成形品を成形する際、該熱可塑性樹脂と相溶するゴム状物質であるリサイクル改良剤を添加する請求項 1 ～請求項 6 に記載の再生熱可塑性樹脂成形品の製造方法

【請求項 8】 該熱可塑性樹脂はスチレン系樹脂であり、該リサイクル改良剤はジエン系ゴム、オレフィン系ゴムまたはアクリル系ゴムを幹部とし、該熱可塑性樹脂を構成する単量体と同一または類似の単量体によって構成され該スチレン系樹脂と相溶性を有する枝部を有するグラフト重合体である請求項 4 に記載の再生熱可塑性樹脂成形品の製造方法

【請求項 9】該熱可塑性樹脂はオレフィン系樹脂であり、該リサイクル改良剤はエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体である請求項 5 に記載の再生熱可塑性樹脂成形品の製造方法

【請求項 10】該熱可塑性樹脂成形品の廃品を粉碎し、所望なればペレット化して再び熱可塑性樹脂成形品を成形する際、該再生熱可塑性樹脂にバージン熱可塑性樹脂を混合する請求項 1 ～請求項 9 に記載の再生熱可塑性樹脂成形品の製造方法

【請求項 11】該熱可塑性樹脂成形品表面には該熱可塑性樹脂と相溶性のある熱可塑性樹脂をビヒクルとする塗料および／またはインキが塗布されている請求項 1 ～請求項 10 に記載の再生熱可塑性樹脂成形品の製造方法

【請求項 12】該熱可塑性樹脂成形品表面には熱硬化性樹脂をビヒクルとする塗料および／またはインキが塗布されている請求項 1 ～請求項 10 に記載の再生熱可塑性樹脂成形品の製造方法

【請求項 13】該熱可塑性樹脂成形品は、主部と、該主部に接着剤および／または溶接棒によって接合される付属部とからなる複合成品であり、該主部、該付属部、該接着剤または該溶接棒は相互相溶性のある熱可塑性樹脂を材料としている請求項 1 ～請求項 12 に記載の再生熱可塑性樹脂成形品の製造方法

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は熱可塑性樹脂成形品をリサイクルして再び熱可塑性樹脂成形品を製造する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

最近、熱可塑性樹脂成形品のリサイクルが関心を集めている。上記熱可塑性樹脂成形品のリサイクルは、該成形品の廃品を粉碎し、該粉碎物をそのまま成形材料とするが、あるいは該粉碎物を溶融押出し切断してペレット化することによって成形材料とする。

該熱可塑性樹脂はリサイクル時、ペレット化の際あるいは成形時に熱が及ぼさ

れて劣化し、得られるリサイクル成形品の耐衝撃性等の物性が低下する。特にジエン系ゴムを含有する熱可塑性樹脂、例えばアクリロニトリル・ブタジエン・スチレン樹脂（ABS）、耐衝撃性ポリスチレン（HIPS）、ABSおよび/またはHIPS変性のポリフェニレンエーテル（変性PPE）等はリサイクルの際、該ジエン系ゴムの不飽和結合部分の切断が起こり、物性の低下が著しく、またポリプロピレンのような $\alpha$ 位にメチル基が存在するオレフィン系重合体も、該メチル基の電子排斥力により重合鎖が切断され易く、物性の低下が著しい。そこで最近リサイクル時の物性の低下を阻止する手段として、リサイクル時にリサイクル改良剤を添加することが提案されている。該リサイクル改良剤としては主として該熱可塑性樹脂に相溶するゴム状物質が使用されている。

## 【0003】

## 【発明が解決しようとする課題】

熱可塑性樹脂成形品の製造には主として射出成形が適用されている。しかし上記したように熱可塑性樹脂はリサイクルによって及ぼされる熱履歴によって劣化し、溶融流動特性が変化する。更に物性の低下を阻止するためにリサイクル改良剤を添加しても、熱可塑性樹脂の溶融流動特性が変化する。このような溶融流動特性の変化は射出成形時に溶融成形材料の型への付き回り性の悪化の原因となり、成形品にひけ、ゆがみ、反り等の欠陥が発生、また成形収縮率が変化することで、製品の出来上がり寸法に差が生じる。

上記欠陥を解決する手段としては、射出成形の際の射出充填圧を高くする手段が考えられる。しかし熱可塑性樹脂はリサイクルの繰返しの度にその溶融流動特性が変化するので、リサイクルの度に射出成形圧や射出温度等の射出成形条件を新たに設定し、また金型設計も変更する必要が出て来る。

## 【0004】

## 【課題を解決するための手段】

本発明は上記課題を解決するために、熱可塑性樹脂成形品の廃品を粉碎し、所望なればペレット化して再び熱可塑性樹脂成形品を射出成形するに際し、金型キャビティ内の成形材料溶融物に射出圧とは別の圧力を及ぼしつつ成形する再生熱可塑性樹脂成形品の製造方法の製造方法を提供するものである。

金型内の成形材料溶融物に射出圧とは別の圧力を及ぼしつつ射出成形する方法としては、例えばガスアシスト法、発泡射出成形法等がある。

本発明は特にスチレン系樹脂成形品やオレフィン系樹脂成形品に有用であり、更にリサイクルによって物性が劣化し易いジエン系ゴムを含んでいるABS、HIPS、変性PPE等に有用である。

該熱可塑性樹脂成形品の廃品を粉砕し、所望なればペレット化して再び熱可塑性樹脂成形品を成形する際、該熱可塑性樹脂と相溶するゴム状物質であるリサイクル改良剤を添加することが好ましい。そしてスチレン系樹脂の場合には、該リサイクル改良剤はジエン系ゴム、オレフィン系ゴムまたはアクリル系ゴムを幹部とし、該スチレン系樹脂を構成する単量体と同一または類似の単量体によって構成され該スチレン系樹脂と相溶する枝部を有するグラフト重合体であることが望ましく、またオレフィン系樹脂の場合には、該リサイクル改良剤はエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体であることが望ましい。

更に熱可塑性樹脂成形品の廃品を粉砕し、所望なればペレット化して再び熱可塑性樹脂成形品を成形する際、該再生熱可塑性樹脂にバージン熱可塑性樹脂を混合してもよい。

また該熱可塑性樹脂成形品表面に塗装または印刷が施されている場合には、熱硬化性樹脂または該熱可塑性樹脂と相溶性のある熱可塑性樹脂をビヒクルとする塗料またはインキを使用することが望ましい。

また更に熱可塑性樹脂成形品が、主部と、該主部に接着剤または溶接棒によって接合される付属部とからなる複合成形品である場合には、該主部、該付属部、該接着剤または該溶接棒は相互相溶性のある熱可塑性樹脂を材料とすることが望ましい。

このような成形品は分別することなくそのまま粉砕してリサイクルすることが出来る。

本発明を以下に詳細に説明する。

【 0 0 0 5 】

〔熱可塑性樹脂成形品〕

本発明でリサイクルされる熱可塑性樹脂成形品とは、一般的に熱可塑性樹脂が

使用されている成形品のことであり、例えば、自動車、輸送機、OA機器、家電製品の筐体や部品、あるいは文房具用品等のあらゆる成形品のことである。

#### 【0006】

上記熱可塑性樹脂成形品の熱可塑性樹脂としては、一般に成形材料として使用される熱可塑性樹脂がすべて包含される。このような熱可塑性樹脂としては、ポリスチレン（PS）、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン樹脂（ABS）、アクリロニトリル・アクリルゴム・スチレン共重合体（AAS、ASA）、アクリロニトリル・エチレングム・スチレン共重合体（AES）、耐衝撃性ポリスチレン（HIPS）、アクリロニトリル・スチレン共重合体（AS）、アクリロニトリル・塩素化ポリエチレン・スチレン共重合体（ACS）等のスチレン系樹脂、ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）、エチレン・プロピレン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体（EVA）、アイオノマー等のポリオレフィン系樹脂、ポリメチルメタクリレート（PMMA）、メチルメタクリレート・スチレン共重合体等のアクリル系樹脂、ポリ塩化ビニル（PVA）、ポリ塩化ビニリデン、塩化ビニル・塩化ビニリデン共重合体等の塩素化ビニル系樹脂、ポリカーボネート（PC）、ポリフェニレンエーテル（PPE）、変性ポリフェニレンエーテル（変性PPE）ポリエーテルイミド（PEI）、ポリスルホン（PSF）等のエンジニアリングプラスチック、スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体（SBS）、スチレン・イソプレン・スチレンブロック共重合体（SIS）、スチレン・エチレン・ブチレン・スチレンブロック共重合体（SEBS）、スチレン・エチレン・プロピレン・スチレンブロック共重合体（SEPS）等のスチレン系熱可塑性エラストマー、熱可塑性ポリウレタンエラストマー、オレフィン系エラストマー等が例示される。

#### 【0007】

上記熱可塑性樹脂には、ガラス繊維、ガラスビーズ、カーボン繊維、セラミック繊維、金属繊維、マイカ、タルク、炭酸カルシウム、珪酸アルミニウム、カオリン、シリカ、メタ珪酸カルシウム、瀝青質微粉末、ゼオライト、珪藻土、ケイ砂、軽石粉、スレート粉、アルミナ、酸化鉄、硫酸アルミニウム、硫酸バリウム、リトポン、硫酸カルシウム、酸化マグネシウム、二硫化モリブデン、ゴム粉末

、エボナイト粉末、セラック、木粉、ココナット椰子殻粉、コルク粉末、セルロースパウダー、木材パルプ、紙、布や、雲母粉、グラファイト、硝子球（GB）、火山硝子中空体、炭素中空球、無煙炭粉末、人造水晶石、シリコーン樹脂微粉末、シリカ球状微粒子等の充填剤、可塑剤、老化防止剤、紫外線吸収剤、難燃剤等が添加されてもよい。

## 【0008】

本発明が有用に適用される熱可塑性樹脂としては、一般に成形用として多用されるスチレン系樹脂、オレフィン系樹脂があり、特にブタジエンゴム、イソプレンゴム、クロロプレンゴム等のジエン系ゴムを含む熱可塑性樹脂、および $\alpha$ -オレフィン樹脂がある。ジエン系ゴムを含む熱可塑性樹脂としては、ABS、HIPS、および変性PPEがあり、 $\alpha$ -オレフィン樹脂の代表的なものはポリプロピレンがある。ジエン系ゴムは不飽和結合を含んでいるので、リサイクルの際に及ぼされる熱あるいは機械的剪断力によって該不飽和結合が切断され易く、 $\alpha$ -オレフィン樹脂は $\alpha$ 位のメチル基の電子排斥力によってリサイクルの際に及ぼされる熱あるいは機械的剪断力によって重合鎖が切断され易く、このようなジエン系ゴムを含む熱可塑性樹脂または $\alpha$ -オレフィン樹脂はリサイクルにより物性が低下し易く、溶融流動特性が変化し易い。

## 【0009】

上記熱可塑性樹脂成形品の廃品は、公知の方法で粉砕され、所望なれば粉砕物はペレット化され、再び熱可塑性樹脂成形品を成形する成形材料とされる。

## 【0010】

本発明においては、上記熱可塑性樹脂をリサイクルする場合に耐衝撃性等の物性の低下を低減するため、下記するリサイクル改良剤を添加してもよい。なお該リサイクル改良剤の添加は、成形品を粉砕した粉砕物にブレンドする場合、該粉砕材とリサイクル改良剤とをブレンドした混合物を、押出機を用いて加熱溶融してペレット化する場合等、適宜行われるものである。

## 【0011】

オレフィン系樹脂のリサイクル改良剤として使用されるゴム状物質としては、エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体を使用される。該エチレン- $\alpha$ -オレフィン



共重合体は、上記スチレン系樹脂等のリサイクル改良剤に使用されるエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体と同様なものであり、該エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体はグラフト共重合等を行うことなく、そのままオレフィン系樹脂に相溶する。

#### 【0012】

##### 〔塗装、印刷〕

熱可塑性樹脂成形品には表面に塗料が塗布されたり、インキによって印刷が施されている場合がある。この場合、該塗料やインキのビヒクルとして使用される樹脂として、該成形品の樹脂と相溶性を有する熱可塑性樹脂を使用することが望ましい。本発明において、「相溶性を有する」とは樹脂相互が分子的に混ざり合う状態以外、一方の樹脂が他方の樹脂に海-島状に分散して相分離を起さない状態も含める。

上記スチレン系樹脂に相溶する樹脂としては、スチレン系樹脂、PPE、変性PPE、PC等が例示され、PPEあるいは変性PPEに相溶する樹脂としては、PPE、変性PPE、スチレン系樹脂、PC等が例示され、オレフィン系樹脂に相溶する樹脂としてはオレフィン系樹脂、ハロゲン化オレフィン系樹脂等が例示される。

特に溶剤に対する溶解性、塗膜乾燥性、塗装作業性、印刷作業性等の塗料あるいはインキ適正を考慮すれば、スチレン系樹脂、PPE、変性PPE、PC等の成形品に対してはスチレン変性アクリル樹脂をビヒクルとする塗料またはインキを使用することが望ましい。

該スチレン変性アクリル樹脂とは、スチレンとアクリルエステルからなる共重合体であり、該アクリルエステルとしては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、*n*-プロピルアクリレート、*i*so-*n*-プロピルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、*i*so-*n*-ブチルアクリレート、*t*-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート等のアクリレートが例示され、またメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、*n*-プロピルメタクリレート、*i*so-*n*-プロピルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、*i*so-*n*-ブチルメタクリレート、2-エ

チルヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、ステアシルメタクリレート、ラウリルメタクリレート等のメタクリレートが使用さる。

#### 【0013】

なお上記スチレン変性アクリル樹脂は、成形品との相溶性を損なわない程度において、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、*n*-プロピルビニルエーテル、*n*-ブチルビニルエーテル、*i*s*o*-ブチルビニルエーテル等のビニルエーテル類、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル系単量体、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等の脂肪族ビニル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、弗化ビニル、弗化ビニリデン等のハロゲン含有単量体、エチレン、プロピレン等のオレフィン類、イソプレン、クロロプレン、ブタジエン等のジエン類、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、クロトン酸、アトロパ酸、シトラコン酸等の $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、アリルアルコール等の水酸基含有単量体、アクリルアミド、メタクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド等のアミド類、ジメチルアミノメチルメタクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジメチルアミノプロピルアクリレート等のアミノ基含単量体、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、グリシジリアルルエーテル等のエポキシ基含有単量体、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルアセトキシシラン、*p*-トリメトキシシリルスチレン、*p*-トリエトキシシリルスチレン、*p*-トリメトキシシリル- $\alpha$ -メチルスチレン、*p*-トリエトキシシリル- $\alpha$ -メチルスチレン、 $\gamma$ -アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、*N*- $\beta$  (*N*-ビニルベンジルアミノエチル- $\gamma$ -アミノプロピル)トリメトキシシラン・塩酸塩等の加水分解性シリル基含有ビニル単量体等の単量体が共重合されてもよい。なお上記単量体は単独で、または二種以上を組合せて使用されてもよい。

#### 【0014】

更に上記スチレン変性アクリル樹脂の塗膜乾燥性、塗膜物性を改良するために

は通常繊維素誘導体が添加されるが、リサイクルの熱によって変色しない無黄変タイプの繊維素誘導体の使用が望ましい。該無黄変タイプの繊維素誘導体としては、例えば、エチルセルロース、酢酸セルロース、ベンジルセルロース、セルロース、アセテートブチレート等が例示される。

上記スチレン変性アクリル樹脂は溶剤に対して優れた溶解性を有し、その溶液は低粘度で糸引きがなく、優れた塗装作業性を有し、かつ成形品に対して優れた接着性を示し、またスチレン系樹脂と相溶性を有する。オレフィン系樹脂の成形品に対しては、塩素化ポリプロピレンのようなハロゲン化オレフィン系樹脂をビヒクルとする塗料またはインキを使用することが望ましい。上記ハロゲン化オレフィン系樹脂は溶剤に対して優れた溶解性を示し、かつ成形品に対して優れた接着性を示し、かつオレフィン系樹脂と相溶性を有する。

#### 【 0 0 1 5 】

更に成形品に塗布または印刷される塗料やインキのビヒクルとして使用される望ましい樹脂としては熱硬化性樹脂がある。該熱硬化性樹脂としては、例えば尿素樹脂、メラミン樹脂、グアナミン樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、メラミン-アクリル樹脂、メラミン-アルキド樹脂、熱硬化性ウレタン樹脂、変性のウレタン樹脂等がある。

このような塗料あるいはインキによって塗装または印刷された成形品の廃品は、塗膜を剥離することなくそのまま粉砕してリサイクルすることが出来る。上記相溶性のある樹脂をビヒクルとする塗料またはインキの場合には、該樹脂は溶融状態で成形品の樹脂と分離することなく相溶するので、再生成形品の物性を劣化させない。また上記熱硬化性樹脂をビヒクルとする塗料またはインキの場合には、塗膜は剥離除去されることなく成形品の廃品と共に粉砕され、充填剤として再生成形品内に分散するから、再生成形品の物性を劣化させない。

#### 【 0 0 1 6 】

##### 〔複合成形品〕

成形品には主部と、該主部に接着剤または溶接棒によって接合される付属部とからなる複合成形品がある。該付属部としては例えば主部に接合されるフレーム、脚部、ボス、ラベル（デカル）等がある。

上記複合成形品の場合、主部、付属部、接着剤、溶接棒は相互相溶性のある熱可塑性樹脂を材料とすることが望ましい。相互相溶性のある樹脂を例示すれば、スチレン系樹脂に相溶する樹脂としては、スチレン系樹脂、PPE、変性PPE、PC、スチレン変性アクリル樹脂等が例示され、PPEあるいは変性PPEに相溶する樹脂としては、PPE、変性PPE、スチレン系樹脂、PC、スチレン変性アクリル樹脂等が例示され、オレフィン系樹脂に相溶する樹脂としてはオレフィン系樹脂、ハロゲン化オレフィン系樹脂等である。

更にスチレン系樹脂、PPE、変性PPE、PC等の成形物に対する接着剤または溶接棒としては、スチレン変性アクリル樹脂が望ましい。上記スチレン変性アクリル樹脂は前記塗料あるいはインキのビヒクルとして使用されるスチレン変性アクリル樹脂と同様なものであり、接着剤として使用する場合には溶剤に対する溶解性に優れ、その溶液は低粘度で糸引きがなく、優れた塗布作業性を有し、また溶接棒として使用する時には溶融が容易で優れた溶接作業性を有し、しかも成形品に対して接着性に優れる。

上記主部、付属部、接着剤または溶接棒の熱可塑性樹脂が相互相溶性にあるもので構成されている複合成形品の製品は分解分別することなくそのまま粉砕してリサイクルすることが出来る。更に該複合成形品は前記した相溶性を有する樹脂をビヒクルとする塗料またはインキで塗装または印刷されることが望ましい。このような複合成形品の廃品は塗膜を剥離することなく分解分別することなく、そのまま粉砕してリサイクルすることが出来る。

#### 【 0 0 1 7 】

##### 〔リサイクル〕

上記熱可塑性樹脂成形品の廃品はリサイクルに際しては前記したように粉砕される。粉砕された廃品はそのまま射出成形されるか、あるいは粉砕物を押出機により溶融し紐状に押出し、回転刃によって切断してペレットとして射出成形される。また上記廃品粉砕物はバージン樹脂と混合されて射出成形されてもよい。この場合の混合比比率は特に限定はなく任意でよい。

バージン樹脂を混合する場合、廃品粉砕物にバージン樹脂粉末を混合し、そのまま射出成形するか、あるいは混合物を上記のようにペレット化して射出成形す

る。

上記リサイクルに際しては製造される再生成形品の物性を改良するためにリサイクル改良剤を添加してもよい。以下に該リサイクル改良剤について説明する。

#### 【 0 0 1 8 】

##### 〔リサイクル改良剤〕

スチレン系樹脂、PPE、変性PPE、PCのリサイクル改良剤として使用されるゴム状物質は、幹部分がジエン系ゴム、オレフィン系ゴムまたはアクリル系ゴムであり、上記スチレン系樹脂、PPE、変性PPE、PCと相溶するグラフト鎖を有するグラフトゴムである。

即ち本発明において使用されるリサイクル改良剤としてのゴム状物質とは、ジエン系系ゴムグラフト重合体、オレフィン系ゴムグラフト重合体およびアクリル系ゴムグラフト重合体であるが、特に熱安定性に優れているオレフィン系ゴムグラフト重合体およびアクリル系ゴムグラフト重合体が好ましい。

以下、各ゴム状物質について説明する。

#### 【 0 0 1 9 】

##### (A : オレフィン系ゴムグラフト重合体)

本発明のリサイクル改良剤に使用されるオレフィン系ゴムは $\alpha$ -オレフィンの一種または二種以上の重合体、あるいは該 $\alpha$ -オレフィンの一種または二種以上と共重合可能な他の単量体の一種または二種以上との共重合体であり、特にエチレンと他の $\alpha$ -オレフィンの一種または二種以上との共重合体あるいはさらにそれらと共重合可能な他の単量体、特に非共役ジエン化合物との共重合体である。上記エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体において、エチレンと共重合される単量体として使用される $\alpha$ -オレフィンとは、炭素数が3~12の $\alpha$ -オレフィンがあり、具体的にはプロピレン、ブテン-1、4メチルペンテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1等がある。

#### 【 0 0 2 0 】

該非共役ジエン化合物としては、たとえばジシクロペンタジエン、トリシクロペンタジエン、5-メチル-2, 5-ノルボルナジエン、5-メチレン-2-ノルボルネン、5-ビニル-2-ノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネン

ン、5-イソプロピリデン-2-ノルボルネン、5-イソプロペニル-2-ノルボルネン、5-(1-ブテニル)-2-ノルボルネン、5-(2-プロペニル)-2-ノルボルネン、5-(5-ヘキセニル)-2-ノルボルネン、4, 7, 8, 9-テトラヒドロインデン、およびイソプロピリデンテトラヒドロインデン、シクロオクタジエン、ビニルシクロヘキセン、1, 5, 9-シクロドデカトルエン、6-メチル-4, 7, 8, 9-テトラヒドロインデン、2, 2'-ジシクロペンテニル、トランス-1, 2-ジビニルシクロブタン、1, 4-ヘキサジエン、2-メチル-1, 4-ヘキサジエン、1, 6-オクタジエン、1, 7-オクタジエン、1, 8-ノナジエン、1, 9-デカジエン、3, 6-ジメチル-1, 7-オクタジエン、4, 5-ジメチル-1, 7-オクタジエン、1, 4, 7-オクタトリエン、5-メチル-1, 8-ノナジエン等がある。

## 【0021】

これら非共役ジエン化合物の中で好ましいものは、5-エチリデン-2-ノルボルネン(ENB)、および/またはジシクロペンタジエン(DCP)、さらに好ましくはジシクロペンタジエンがある。

オレフィン系ゴムグラフト重合体において、その主成分をなすゴムとしてEPMよりもEPDMを用いた方が成形用熱可塑性樹脂の衝撃強度を高くすることができる。

## 【0022】

上記オレフィン系ゴムの代表的なものは、エチレン・プロピレン共重合ゴム(EPM)、エチレン・プロピレン・非共役ジエン化合物三元共重合ゴム(EPDM)、エチレン・ブテン共重合ゴム(EBM)、エチレン・ブテン・非共役ジエン化合物三元共重合ゴム(EBDM)である。該EBDMに使用される非共役ジエン化合物は上述したEPDMの場合と同じである。

## 【0023】

上記オレフィン系ゴムには対象であるスチレン系樹脂に相溶性を付与するためにスチレン系単量体あるいはスチレン系単量体とニトリル系単量体がグラフト重合せしめられる。

上記オレフィン系ゴムにグラフト重合させるスチレン系単量体としては、例え

ばスチレン、 $\alpha$ -アルキルモノビニリデン芳香族単量体（たとえば $\alpha$ -メチルスチレン、 $\alpha$ -エチルスチレン、 $\alpha$ -メチルビニルトルエン、 $\alpha$ -メチルジアルキルスチレン等）、環置換アルキルスチレン（たとえば $o$ 、 $m$ 、または $p$ -ビニルトルエン、 $o$ -エチルスチレン、 $p$ -エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、 $p$ -第三級ブチルスチレン等）、環置換ハロスチレン（たとえば $o$ -クロロスチレン、 $p$ -クロロスチレン、 $o$ -プロモスチレン、2,4-ジクロロスチレン等）、環-アルキル、環ハロ-置換スチレン（たとえば2-クロロ-4-メチルスチレン、2,6-ジクロロスチレン等）ビニルナフタレン、ビニルアントラセン等のスチレン系単量体の一種、またはこれらの混合物が用いられる。

## 【0024】

また一般にアルキル置換基は1～4個の炭素原子を有し、直鎖および分岐アルキル基の両方が含まれる。

## 【0025】

上記スチレン系単量体と共に上記オレフィン系ゴムにグラフト重合させるニトリル系単量体としては、例えばアクリロニトリル、メタクリロニトリル、エタクリロニトリル、フマロニトリルおよびこれらの混合物があげられる。

## 【0026】

上記スチレン系単量体およびニトリル系単量体以外に他の単量体を共重合させてもよい。

## 【0027】

（B：アクリル系ゴムグラフト重合体）

本発明で使用されるアクリル系ゴムとは、エチルアクリレート、 $n$ -ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等の望ましくは炭素数2～8のアルキル基を有するアクリレートの単独重合体、あるいは上記アクリレートの二種以上の共重合体、あるいは上記アクリレートの一種または二種以上とブタジエンあるいはEPDMに使用されているものと同様な非共役ジエン化合物、アクリロニトリル、メチルメタクリレート、酢酸ビニル、スチレン、エチレン、プロピレン等の他の単量体の一種または二種以上との共重合体、さらにはアクリル酸、メタクリル酸、 $\beta$ -ヒドロキシエチルメタクリレート、アクリルアミド、ジメチル

アミノエチルメタクリレート等の官能性単量体、あるいは $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、 $p$ -トリメトキシシリルスチレン、 $p$ -トリエトキシシリルスチレン、 $p$ -トリメトキシシリル- $\alpha$ -メチルスチレン、 $p$ -トリエトキシシリル- $\alpha$ -メチルスチレン、 $\gamma$ -アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、 $N$ - $\beta$  ( $N$ -ビニルベンジルアミノエチル- $\gamma$ -アミノプロピル) トリメトキシシラン・塩酸塩等の重合性シランカップリング剤との共重合体である。

## 【0028】

汎用のアクリル系ゴムとしては、例えば若干の上記官能性単量体を共重合したポリエチルアクリレート、ポリ $n$ -ブチルアクリレート、 $n$ -ブチルアクリレート-アクリロニトリル共重合体、 $n$ -ブチルアクリレート-ブタジエン共重合体、 $n$ -ブチルアクリレート-エチレン共重合体、 $n$ -ブチルアクリレート- $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン共重合体、 $n$ -ブチルアクリレート-ビニルトリメトキシシラン共重合体等であり、望ましいアクリル系ゴムとしては $n$ -ブチルアクリレート/ブタジエンのモル比が30/70以上である $n$ -ブチルアクリレート-ブタジエン共重合体がある。

## 【0029】

上記アクリル系ゴムは上記オレフィン系ゴムと同様にしてスチレン系単量体あるいはスチレン系単量体とニトリル系単量体とがグラフト重合され、スチレン系樹脂、PPE系樹脂、PC系樹脂の熱可塑性樹脂との相溶性が付与される。

## 【0030】

上記リサイクル改良剤は前記廃品粉砕物に混合してそのまま射出成形されるか、あるいは前記廃品粉砕物に混合し、前記したようにペレット化して射出成形されるが、上記リサイクル改良剤の添加量は、通常廃品粉砕物即ち再生樹脂に対して1~10重量%程度とする。

## 【0031】

## 〔その他の成分〕

その他リサイクルに際しては、充填剤、可塑剤、老化防止剤、紫外線吸収剤、難燃剤等が補充、添加されてもよい。



## 【 0 0 3 2 】

## 〔成形〕

本発明にあっては再生成形品の製造に射出成形法が適用される。そしてひけ、そり、ゆがみ等の欠陥の発生を阻止する、また成形収縮率に変化して、製品の出来上がり寸法に差が生じないようにするために、金型キャビティ内の成形材料溶融物に射出圧とは別に略均一な圧力を及ぼす。このような射出成形法にはガスアシスト法と発泡射出成形法とがある。

## 【 0 0 3 3 】

## 〔発泡射出成形法〕

発泡射出成形法には化学発泡法と機械発泡法とがある。化学発泡法にあっては、上記熱可塑性樹脂に無機系および／または有機系の発泡剤を添加して射出成形を行う。上記発泡剤は例えば無機系のものとしては、水、ドライアイス、炭酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素カリウム等の炭酸塩あるいは酸性炭酸塩、リチウムボロンハイドレイト、ソジウムボロンハイドレイト等の水素化合物、亜硝酸アンモニウム、亜硝酸ナトリウム等の亜硝酸塩、マグネシウム、アルミニウム、亜鉛等の金属と酸あるいはアルカリの組合せが例示され、有機系のものとしてはジニトロソペンタメチレンナフタレン、ニトロソペンタメチレンテトラミン、トリニトロソメチレントリアミン、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、ヒドロジカルボンアミド、N, N'-ジメチルN, N'-ジニトロソテレフタルアミド、アゾジカルボンアミド、バリウムアゾジカルボキシレート、パラトルエンスルホニルヒドラジド、2, 4-トルエンスルホニルヒドラジド、p-メチルウレタンベンゼンスルホニルヒドラジド、オキザリルヒドラジド、p, p'-オキシビス(ベンゼンスルホニルヒドラジド)、p, p'-オキシビス(ベンゼンスルホニルセミカルバジド)、p-トルエンスルホニルアジド、p-トルエンスルホニルセミカルバジド、アセトン-p-トルエンスルホニルヒドラゾン、トリヒドラジン、トリアジン、アセトン-p-トルエンスルホニルヒドラゾン、N, N'-ジメチル-N, N'-ジニトロソテレフタルアミド、ジアゾアミノベンゼン、1, 1'-アゾビスホルムアミド、ニトロウレア、ニトログアニジン等のアゾ化合物、ヒドラジン誘導体、セミカルバジド化合物、アジ化物、ニトロソ

化合物、トリアゾール化合物等の化学発泡剤、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、オクタン、ガソリン等の炭化水素、ジクロロエタン、メチレンクロライド等のハロゲン化炭化水素、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類、エチルエーテル、メチルエチルエーテル等の低沸点溶剤、あるいは上記低沸点溶剤を熱可塑性樹脂シェル内に封入した発泡性カプセル等が例示される。

#### 【 0 0 3 4 】

機械発泡法にあっては、成形材料の溶融物に空気、窒素ガス、水蒸気、炭酸ガス等の気体を混合する。上記気体の混合は射出成形機の加熱筒内における成形材料溶融域に気体を注入してスクリュウによる混練あるいは加熱筒先端のノズル部分において行われる。この場合加熱筒内の圧力および温度を適当に設定すれば気体、特に炭酸ガスを超臨界状態とすることが出来る。しかしあらかじめ超臨界状態にした炭酸ガスを加熱筒内に送り込んでもよい。

超臨界状態の気体は成形材料溶融物に大量、均一に混合溶解させることが容易であり、また超臨界状態の気体は溶剤となって成形材料溶融物の流動性を改良し、射出成形性を向上せしめる。

#### 【 0 0 3 5 】

発泡射出成形にあっては、周知のように射出成形機の加熱筒内あるいはノズル部分で成形材料溶融物は上記化学発泡あるいは機械発泡によって発泡しつつ金型キャビティ内に射出充填されるが、望ましい方法としては気密構造とした金型キャビティ内にあらかじめ空気、あるいは空気との接触で成形材料にガス焼けが生ずるおそれがある場合には不活性な窒素ガス、あるいは炭酸ガス等の気体を封入した上で上記成形材料溶融物を発泡状態で射出充填し、射出途中あるいは射出完了後、あるいは保圧中あるいは保圧完了後に該気体を大気中に放出して発泡構造を形成するガスカウンタープレッシャー法（GCP法）がある。

#### 【 0 0 3 6 】

更に本発明にあっては、成形材料溶融物を発泡状態で複数本のノズルから金型キャビティ内に射出するEx-cell-0法、金型キャビティを拡張可能とし、成形材料溶融物をキャビティ内へ射出した後該キャビティの全部、あるいは一部を若

干拡張（リセッション、あるいはリセス）してキャビティ内圧を下げて発泡せしめる米国のUSM 法あるいは東芝機械と旭ダウとが共同開発した発泡成形法（TAF 法）、加熱筒内のスクリューを後退可能にし、金型キャビティ内に成形材料溶融物を射出した後、スクリューを所定量後退させてキャビティ内圧を下げて発泡せしめるアライドケミカル社の方法等が適用される。

## 【 0 0 3 7 】

更に発泡成形にあつては、金型内成形材料は溶融状態で化学発泡剤の分解ガス圧、低沸点溶剤の蒸気圧、炭酸ガス等の気体の圧力等の発泡圧が及ぼされ、金型内に良好に付き回り、また成形物冷却時の収縮も成形物内部に形成される発泡セルによって吸収抑制され、ひけ、ゆがみ、反り等の欠陥発生が防止される。また得られた成形品はキャビティ内面と接触している外表面にはスキン層が形成され、その内面に発泡構造が形成されている。

## 【 0 0 3 8 】

## 〔ガスアシスト法〕

ガスアシスト法は成形材料溶融物を金型キャビティ内に射出すると共に窒素、空気等の気体（ガス）を圧縮高圧状態として該キャビティ内に導入して成形する方法であり、ガスによって付形と保圧・冷却を行う。該ガスアシスト法は成形材料溶融物とガスの注入方法・量により、下記の二つの方法がある。

## 【 0 0 3 9 】

1つの方法は、射出成形材料溶融物の量が金型キャビティの空間より少なく（ショートショット）、射出成形材料溶融物の外側に該ガスを導入し、該溶融物を該ガスで遅延、付形する方法で、棒状、厚物、大中空部を有する成形に適し、他の1つの方法は、金型内にキャビティの空間と略同じ量の成形材料溶融物を射出し（フルショット）、該ガスを溶融物内へ導入して該ガスで保圧する方法で、成形材料溶融物の冷却固化に伴う体積収縮量に匹敵する量のガスが圧入され、薄物板状成形品の成形に適する。

## 【 0 0 4 0 】

成形材料溶融物にガスを圧入する位置は、加熱筒のノズル、あるいは金型のキャビティに直接、およびランナーを介してキャビティに圧入する。

上記ガスアシスト法としては旭化成工業（株）のAsahi Gas Injection（AGI法）、Running（あるいはRP東プラ）Floating Core Mold（Molding）（RFM法）、Gas Press Injection（GPI法）、High Hollow Mold（Molding）（H<sup>2</sup>M法）、三菱ガス（瓦斯）化学（株）のシンプレス法、米国GAIN Technology社、ドイツBattenn-feld社のエアーモールド法、コンツール社、出光石油化学（株）のGas Injection Mold（GIM法）、新日鐵化学（株）のPartial Frame Process（PFP法）等が代表的なものであり、いずれも本発明に適用可能である。また高压ガスに代えて高压液体を用いる方法、例えば、米国ヘティンガー社の容易に気化する液体を用いた中空成形法（HELGA法）等も適用可能である。また本発明では例えば前記GCP法や超臨界状態の炭酸ガスを使用した発泡射出成形のような発泡射出成形法にガスアシスト法を組み合わせることも可能である。

高压ガスをキャビティに直接、あるいはランナーに注入するための手段としては、一般にニードルピンが使用されるが、ガス逆流を防ぐためにチェックボール入りノズルも使用できる。またニードルピンの先端角度は100°よりも小さい角度として鋭い形状とすることが望ましく、また該ニードルピンは二重筒構造を有し、外筒と内筒との隙間からガスが供給される構造とすることが望ましい。該ニードルピンは成形材料溶融物により容易に加熱され、またニードルピン先端を尖らせることによって、成形材料溶融物の表面部分の固化層が薄くなる傾向があり、低いガス圧でも該固化層が容易に破壊され、ガスが溶融物内部に注入出来る。

ガスアシスト法にあつては、キャビティ内の成形材料溶融物にガス圧を及ぼすことによって、ひけ、反り、ゆがみ等の欠陥の発生が防止され、また冷却収縮も成形品内に形成され、ガス孔によって吸収され、ひけ、反り、ゆがみ等の欠陥発生が防止される。

以下、本発明を一実施例によって説明する。なお本発明は以下に示す実施例に限定されるものではない。

【0041】

【実施例】

〔成形品の形状と成形樹脂〕

ABS、HIPS、HIPS（ジエン系ゴム含有）変性のPPEのそれぞれを成形加工して成形品を製造し、該成形品を粉碎、ペレット化して再成形加工し成形品(1)を製造した。

ソリッド成形、ガスアシスト法および発泡成形によって該成形品(1)の形状は、 $L=450\text{ mm}$ 、 $W=200\text{ mm}$ 、 $t=3\text{ mm}$ 、縦には高さ $15\text{ mm}$ で、根元の板厚が $2.6\text{ mm}$ （板厚 $t=3\text{ mm}$ の約 $87\%$ ）のリブが縦横に $50\text{ mm}$ ピッチで設けられたリブ構造を有する。射出成形機のゲート位置はサイドゲート1点で、大きさは $3\times 10\text{ mm}$ とした。

#### 【0042】

##### 〔ソリッド成形〕

ソリッド成形では射出スピード（溶融樹脂の充填速度）＝ $70\%$ 、溶融樹脂の充填圧力（一次圧）＝ $70\%$ として、金型キャビティに溶融樹脂を完全充填後、ひけのない最適な外観を得るために必要な二次圧（保圧）の条件を確認した。その結果バージン材では $65\%$ 、リサイクル1ターンでは $5\%$ 、リサイクル2、および3ターンの材料では $45\%$ を $10$ 秒間かけ、冷却（冷却の設定時間＝ $30$ 秒）完了後成形品を取り出した。

#### 【0043】

##### 〔ガスアシスト成形〕

上記ソリッド成形と同一の充填速度、充填圧力で金型キャビティに溶融樹脂を完全充填後、直ちに（一次圧完了から、二次圧開始をスタートとして $0.5$ 秒）に設けられたガスニードルから、空気を設定圧力 $15\text{ MPa}$ で、 $10$ 秒間成形品内に注入し、 $15$ 秒間保持した後、該空気を大気中に放出した。冷却（冷却の設定はソリッドと同じ $30$ 秒）完了後、成形品を取り出した。

ガス注入の条件は、バージン材、リサイクル材同じでも、外観（ヒケ）には差が認められなかったので同一条件とした。

#### 【0044】

##### 〔発泡成形〕

ABS、HIPS、変性PPEのそれぞれに発泡剤として $0.2$ 重量部のADC（アゾジカルボン酸アミド）と、 $0.1$ 重量部に炭酸水素ナトリウムとを添

加混合して発泡性成形材料を調整した。

該発泡成形材料を射出成形機加熱筒内で加熱溶融し含有する混合発泡剤を熱分解しつつ、射出スピード＝90%、溶融樹脂の充填圧力＝90%として、金型キャビティに溶融樹脂を完全充填後、60%の二次圧（保圧）を0.5秒間かけ、冷却（冷却の設定時間＝40秒）完了後取り出した。

【0045】

それぞれの成形品を23℃の室温で72時間後放置した後、3次元測定機で測定して成形収縮率（成形品の実寸÷金型の実寸×1000）を求めた。なお結果は表1にまとめた。

【0046】

【表 1】

成形収縮率	材質	成形法	バージン材	リサイクル材		
				1ターン	2ターン	3ターン
ABS	ソリッド ガスアシスト 発泡		4.9	5.2	5.4	5.6
			5.7	5.7	5.7	5.7
			7.2	7.2	7.2	7.2
HIPS	ソリッド ガスアシスト 発泡		5.1	5.5	5.7	5.6
			5.7	5.7	5.7	5.7
			7.2	7.2	7.2	7.2
変性PPPE	ソリッド ガスアシスト 発泡		5.7	5.7	5.7	5.7
			5.7	5.7	5.7	5.7
			6.8	6.8	6.8	6.8

単位:パーミル(千分率)

## 【0047】

その結果、ガスアシスト、発泡成形をもちいた場合はバージン材およびリサイクルターン数に関わらず成形収縮率は一定になり、リサイクルターン数による成形収縮率の差に対する対応が不要となる。

## 【0048】

## 【発明の効果】

本発明では射出成形時、ガス圧あるいは発泡剤によって成形材料溶融物が金型内に良好に付き回り、また冷却時の成形物の収縮も抑制され、その結果ひけ、ゆがみ、反り等の欠陥のない寸法の安定した商品価値の高いリサイクル樹脂成形品

を得ることが出来る。

【図面の簡単な説明】

図 1 は本実施例の一実施例を示すものである。

【図 1】 リサイクル樹脂材料で再成形加工された成形品の斜視図

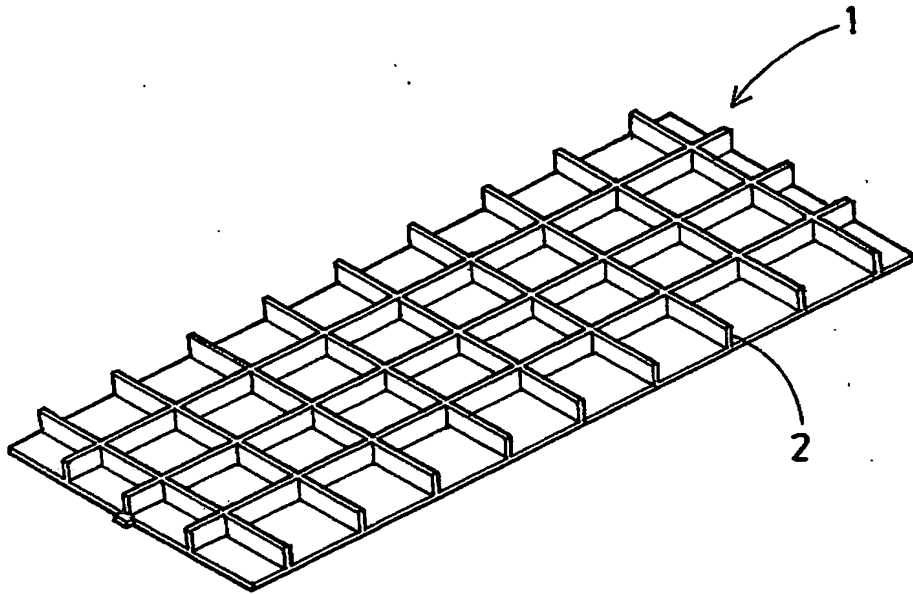
【符号の説明】

1 成形品



【書類名】 図面

【図1】



1：成形品 2：リブ

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】本発明の課題は、熱可塑性樹脂をリサイクルする場合、射出成形機の設計や成形条件をリサイクルのたびに変更することなく、ひけ、ゆがみ、反り等の欠陥のない、更にリサイクルによる成形収縮率の変化に基づく寸法の良い製品リサイクル成形品を得ることにある。

【解決手段】成形方法としてガスアシスト法や発泡成形法等の金型内の成形材料溶融物に圧力が及ぼされるような方法を適用する。このような方法にあっては、成形材料溶融物は金型キャビティ内に良好に付き回ると共に、冷却収縮歪が成形品内部のガス孔や機構に吸収され、ひけ、ゆがみ、反り等の欠陥発生が防止され、かつリサイクルによる成形収縮率の変化が解消され、寸法の良い製品を得る。

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2002-013765
受付番号	50200081186
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成14年 1月24日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成14年 1月23日
-------	-------------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000251288]

1. 変更年月日 1990年 8月29日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 三重県鈴鹿市伊船町1900番地  
氏 名 鈴鹿富士ゼロックス株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**